

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) -

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09K 7/02, 7/06, C10M 105/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29502 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08532 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1999 (06.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 971.6 17. November 1998 (17.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperberstrasse 5, D-40789 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstrasse 26, D-40822 Mettmann (DE). BONGARDT, Frank [DE/DE]; Hinsbecker Weg 9, D-40670 Meerbusch (DE). HERZOG, Nadja [DE/DE]; Friedrichstrasse 18, D-40699 Erkrath (DE). VON TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: LUBRICANTS FOR DRILLING FLUIDS (54) Bezeichnung: SCHMIERMITTEL FÜR BOHRSPÜLUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of partial glycerides of predominantly unsaturated C₁₆₋₂₄- fatty acids, preferably with a pour point measured according to DIN ISO 3061 of max. 10 °C, optionally mixed with anionic tensides, as lubricants in drilling fluids such as those used for exploratory drilling that contain water and a separate oil phase.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beansprucht wird die Verwendung von Partialglyceriden von überwiegend ungesättigten C₁₆₋₂₄-Fettsäuren, vorzugsweise mit einem Pour-Point – gemessen nach DIN ISO 3061 – von höchstens 10 °C, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen Tensiden, als Schmiermittel in solchen Bohrspülmitteln für den Erdreichaufschluß, die Wasser und gegebenenfalls eine separate Ölphase enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Schmiermittel für Bohrspülungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Partialglyceriden als Schmiermittel in Bohrspülmitteln für den Erdreichaufschluß.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte, fließfähige Systeme, die einer der drei folgenden Klassen zugeordnet werden können: Rein-wäßrige Bohrspülflüssigkeiten, Bohrspülsysteme auf Ölbasis, die in der Regel als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt werden und Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, bei denen die wäßrige Phase heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt ist. Die dritte Klasse der bekannten Bohrspülflüssigkeiten ist auf Wasser-basierten O/W-Emulsionen aufgebaut, d.h. auf Flüssigsystemen, die in einer geschlossenen wäßrigen Phase eine heterogene, feindisperse Ölphase enthalten.

Neben den Basis-Bestandteilen einer Spülung, also Wasser und/oder Öl enthalten derartige Systeme noch eine Vielzahl weiterer Inhaltsstoffe, die für die Gebrauchseigenschaften essentiell sind. Dazu gehören beispielsweise Beschwerungsmittel, in der Regel Bariumsulfat („Baryt“), die der Spülung die notwendige Dichte verleiht. Weiterhin werden wasserlösliche Salze, in der Regel Calciumchlorid, zugesetzt, um einen osmotischen Ausgleich zwischen Formationswasser und der Bohrspülung zu verhindern. Um stabile Emulsionen zu erhalten werden in der Regel auch geeignete Emulgatoren zugesetzt. Weiterhin können Korrosionsinhibitoren, die Viskosität regulierende Additive, fluid-loss-Additive, Alkalireserven und auch Schmiermittel enthalten sein.

Die Klasse der rein wasserbasierten Spülsysteme reicht in der geschichtlichen Entwicklung der hier betroffenen Arbeitsmittel am weitesten in die Vergangenheit zurück. Ihr Einsatz ist jedoch mit so ausgeprägten Defiziten verbunden, daß bis heute für technisch anspruchsvolle Bohrungen die Anwendbarkeit stark eingeschränkt ist. Insbesondere die Interaktion der wäßrigen Bohrspülflüssigkeit mit zu erbohrenden wassersensitiven Erdreichschichten -

insbesondere entsprechenden Tonschichten - führt zu nicht akzeptablen Belastungen des Bohrprozesses.

In jüngster Vergangenheit wird allerdings ein älterer Vorschlag wieder aufgegriffen, der auch in hoch sensitiven shale-Formationen zu hinreichender Stabilität bei Einsatz rein wasserbasierter Spülsysteme führen kann. Hierbei handelt es sich um den Einsatz entsprechender Systeme auf Basis löslicher Alkalisilikate, die auch als Wassergläser beziehungsweise Wasserglas-basierte Systeme bekannt sind. Verwiesen wird beispielsweise auf die der Öffentlichkeit zugängliche Vortragsveranstaltung "THE PREVENTION OF OIL DISCHARGE FROM DRILLING OPERATIONS", 18./19. Juni 1996, Aberdeen, veranstaltet von IBC Technical Services, London, sowie insbesondere auf die in diesem Zusammenhang erschienenen Veröffentlichungen M. Eigner "FIELD TRIALS WITH A SILICATE DRILLING FLUID IN SHELL-EXPRO", sowie I. WARD und B. Williamson "SILICATE WATER BASED MUDS - A SIGNIFICANT ADVANCE IN WATER BASED DRILLING FLUID TECHNOLOGY".

Das Arbeiten mit rein wasserbasierten Systemen insbesondere der zuletzt genannten Art macht allerdings die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung wünschenswert. Für den praktischen Einsatz sind eine Vielzahl von Schmiermitteln bekannt. Dazu zählen Mineralöle, tierische und pflanzliche Öle sowie Ester. Die zunehmend strenger Bestimmungen bezüglich der biologischen Abbaubarkeit von Bohrspülsystemen bzw. deren Inhaltsstoffen lassen die Verwendung der ansonsten gut geeigneten Mineralöle immer seltener zu. Gleichzeitig wächst das Interesse an biologisch besser abbaubaren Alternativen, insbesondere an Estern. Die EP 0 770 661 zum Beispiel beschreibt Ester von Monocarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen als geeigneten Schmiermittel für wasserbasierte Bohrspülsysteme. Konkret wird allerdings nur ein 2-Ethylhexyloleat als geeignetes Schmiermittel für silikathaltige wäßrige Spülungen offenbart. Die DE 196 47 598 der Anmelderin beschreibt C_{12-30} -Fettalkohole und deren Abmischung mit Fettsäureestern als geeignete Schmiermittel für rein wasserbasierte, silikathaltige Bohrspülungen. Als Ester werden auch Triglyceride von Fettsäuren genannt. Es ist bekannt, daß insbesondere Carbonsäureestern zum Zweck des Erdreichaufschlusses eine besonders ausgeprägte Schmiermittelwirkung zukommt, von der in vielfacher Weise Gebrauch gemacht wird. Ihr Einsatz in wasserbasierten Systemen und insbesondere in vergleichsweise hochalkalischen Wasserglassystemen kann jedoch zu beträchtlichen Schwierigkeiten führen. Durch

Esterspaltung können als Sekundärprodukte Komponenten mit starker Tendenz zur Schaumbildung entstehen, die dann unerwünschte Probleme in das Spülsysteme einführen. Die zuvor erwähnte Veröffentlichung von I. Ward et al. verweist ausdrücklich auf diese hier bestehende Schwierigkeit.

Weiterhin werden in der Praxis Sulfonate von pflanzlichen Ölen, insbesondere das Sojaölsulfonat, als Schmiermittel eingesetzt. Sojaölsulfonat kann in wasser- und ölbasierten Systemen eingesetzt werden, es zeigt aber insbesondere bei wasserbasierten Spülungen ein deutliches Schäumen, was die Gebrauchseigenschaften einschränkt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein Schmiermittel sowohl für wasser- als auch ölbasierte Bohrspülsystemen bereitzustellen, daß die oben genannten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin sollte das Schmiermittel auch bei niedrigen Temperaturen einsetzbar sein, die beispielsweise bei Bohrspülmitteln, die in arktischen Gebieten eingesetzt und gelagert werden, auftreten können. Es wurde nun gefunden, daß bestimmte ausgewählte Fettsäurepartialglyceride die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

In einer ersten Ausführungsform wird daher die Verwendung von Partialglyceriden von überwiegend ungesättigten C₁₆₋₂₄-Fettsäuren beansprucht, wobei die Partialglyceride gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen Tensiden vorliegen, als Schmiermittel in solchen Bohrspülmitteln für den Erdreichaufschluß, die Wasser und gegebenenfalls eine separate Ölphase enthalten, beansprucht.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, solche Partialglyceride auszuwählen, deren Pour-Point – gemessen nach DIN ISO 3016 – höchstens 10 °C, vorzugsweise höchstens 0 °C beträgt.

Die Schmiermittel sind ausgewählt aus den Partialestern des Glycerins mit überwiegend ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen. Unter ungesättigten Fettsäuren werden solche Carbonsäuren verstanden, die mindesten eine olefinisch ungesättigte Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette aufweisen. Es sind aber auch mehrfach, insbesondere 2- und 3-fach ungesättigte Fettsäuren geeignete. Es handelt sich dabei um Mono- und/oder Diglyceride von Fettsäuren bzw. insbesondere Fettsäuremischungen, die überwiegend, d.h. zu mehr als 50 Gew.-% ungesättigte Anteile enthalten. Derartige ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise

Palmitoleinsäure, die Ölsäure, die Ricinolsäure, die Linolsäure, die Linolensäure oder die Arachidonsäure. Aufgrund der Herstellung liegen die Glyceride in der Regel nicht als einheitliche Reinsubstanzen vor, sondern stellen Mischungen verschiedener Partialglyceride mit unterschiedlichen Fettsäuren dar. Diese Glyceride können natürlichen Ursprungs sein oder synthetisch erhalten werden. Besonders bevorzugt sind solche Glyceridmischungen, die zu mindestens 50 Gew.-% Monoglyceride enthalten. Der Anteil an Triglyceriden liegt bei den erfindungsgemäß eingesetzten Partialglyceriden unter 15 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-%.

In der Regel werden Mischungen aus Mono- und Diglyceriden verwendet, wobei jeweils etwa 40 bis 50 Gew.-% an Mono- und Diglyceriden enthalten sind. Der an 100 Gew.-% fehlende Anteil besteht aus Triglycerid.

Je nach Art der Fettsäuremischung können die Partialglyceride auch untergeordnete Anteile an gesättigten Fettsäureresten aus der Gruppe der gesättigten C_{16-24} -Fettsäuren enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Partialglyceriden der Tallölfettsäuren, einer Mischung aus 45 bis 65 Gew.-% Linol- und konjugierten C_{18} -Fettsäuren, 25 bis 45 Gew.-% Ölsäure, 5 bis 12 Gew.-% 5,9,12-Octadecatriensäure und 1 bis 3 Gew.-% gesättigter Fettsäuren (nach Römpps Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Seite 4484, 1992). Tallölfettsäuren werden destillativ aus Tallöl gewonnen und anschließend großtechnisch mit Glycerin verestert.

Die Partialglyceride können erfindungsgemäß sowohl in wasserbasierten als auch in ölbasierten Bohrspülsystemen als Schmiermittel verwendet werden. Wasserbasierte Systeme enthalten in der Regel als Basisflüssigkeit nur Wasser, vorzugsweise mehr als 90 Vol. %. Gegebenenfalls können aber auch wasserunlösliche Öle in Mengen von 1 bis 10 Volumen-% enthalten sein, die eine separate Ölphase ausbilden. Diese Spülungen liegen dann in der Regel als Öl-in-Wasser Emulsion vor, wobei es in diesen Fällen bevorzugt ist, geeignete Emulgatoren einzusetzen. Bei den ölbasierten Systemen besteht die flüssige Phase der Spülung zu mehr als 10 Vol.-% aus wasserunlöslichen Ölen. Bevorzugte Volumenverhältnisse zwischen Öl und Wasser liegen bei 90/10 bis 60/40. Derartige Systeme bilden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von geeigneten Emulgatoren, Wasser-in-Öl Emulsionen aus.

Die Partialglyceride eignen sich als Schmiermittelkomponente sowohl für die wasserbasierten- als auch für die ölbasierten Spülungen. Insbesondere bei wasserbasierten Spülungen führt die Verwendung der Partialglyceride zu einer deutlich verringerten Schaumbildung, was wiederum die Einstellung von Viskosität und Dichte in der Praxis erleichtert, da bei schäumenden Systemen eine genaue Messung und Einstellung der Dichte nur schwer möglich ist. Die Partialglyceride können aber auch vorteilhaft als Schmiermittel in ölbasierten Systemen eingesetzt werden und führen auch hier zu einer deutlichen Reduzierung der Reibungskoeffizienten, insbesondere unter Druckeinwirkung.

Die Partialglyceride werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren den Bohrspülungen in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Bohrspülung zugesetzt. Bevorzugt ist die Verwendung in Mengen zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%. Je nach Anwendungssituation und Spülungssystem kann es während der eigentlichen Bohrung notwendig sein, das Schmiermittel nachzudosieren.

Die Partialglyceride werden erfindungsgemäß als Schmiermittel in Bohrspülungen verwendet, die Wasser sowie gegebenenfalls ein wasserunlösliches Öl in Form einer separaten Ölphase enthalten. Dieses wasserunlösliche Öl ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der

- a) Ester aus einwertigen gesättigt oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und einwertigen gesättigt oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
- b) Ein- und mehrwertige, lineare oder verzweigte Alkohole mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen
- c) Mineralöl, Dieselöl, Paraffinöl
- d) Lineare Alpha-Olefine und deren Derivate sowie interne Olefine
- e) Kohlensäureester

Während Mineral- und Dieselöle sowie die Paraffinöle, insbesondere solche mit 14 bis 16 C-Atomen, seit langem bekannte Ölphasen für Bohrspülungen darstellen, wurden in den letzten Jahren zunehmend ökologisch verträgliche Alternativen entwickelt. Aufgrund ihrer guten biologischen Abbaubarkeit sind insbesondere die Ester eine auch in der Praxis erprobte Alternative zu den reinen Kohlenwasserstoffen geworden. Geeignete Esteröle sind in den

europäischen Patenten der Anmelderin EP 0 374 671, EP 0 374 672, EP 0 386 638, EP 0 386 636 sowie EP 0 535 074 beschrieben. Deren Offenbarung ist auch Teil der vorliegenden Erfindung. Auch bestimmte wasserunlösliche Alkohole sind geeignete Öle für die hier betroffenen Bohrspülsysteme. Vorzugsweise werden mehrwertige, insbesondere zweiwertige Alkohole eingesetzt. Es ist auch möglich wasserlösliche Alkohole mit nicht-wasserlöslichen Lösungsmitteln, insbesondere Fettsäureestern, zu mischen und diese Mischung als Ölphase zu verwenden. Die Anmelderin hat diese Klasse von Verbindungen ausführlich in ihren europäischen Schutzrechten EP 0 391252 und EP 0 472 558 beschrieben. Eine weitere Gruppe von geeigneten Ölen stellen die linearen Alpha-Olefine und deren Derivate, insbesondere Poly-Alpha-Olefine (PAO), dar. Geeignete Verbindungen dieses Typs werden beispielsweise in der internationalen Offenlegungsschrift WO 95/34610 beschrieben. Auch interne Olefine können als Öle im Sinne der vorliegenden Anmeldung verwendet werden. Weiterhin können Kohlensäureester, wie sie in der EP 0 532 570 der Anmelderin beschrieben werden, geeignete Basisöle für die hier betroffenen Bohrspülsysteme sein. Es ist prinzipiell möglich die oben genannten Öle allein oder in jeder beliebigen Mischung einzusetzen. Besonders bevorzugt sind dabei solche Bohrspülsysteme, bei denen ökologisch verträgliche Basisöle, insbesondere Ester oder Alkohole oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Wasserbasierte Bohrspülflüssigkeiten und die darin einzusetzenden Zusatzstoffe wie Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen sind Gegenstand umfangreicher allgemeiner Literatur und einschlägiger Patentliteratur. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier beispielsweise in dem Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

Das auch durch die erfindungsgemäße Lehre angesprochene Gebiet der wasserbasierten Silikatspülungen ist ebenfalls allgemeines Fachwissen, vgl. insbesondere die eingangs zitierten, hierauf bezogenen Veröffentlichungen. Als Alkalisilikate kommen insbesondere wasserlösliches Natriumsilikat und/oder wasserlösliches Kaliumsilikat mit Modulwerten (Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O beziehungsweise K_2O) von 1,0 bis 3,3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 in Betracht. Bevorzugte Konzentrationen der Alkalisilikate in den wasserbasierten

Flüssigkeiten liegen bei maximal etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise in einem etwas niedrigerem Bereich z.B. von etwa 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-%. Zusammen mit den Alkalisilikaten sind üblicherweise hohe Konzentrationen löslicher nichtreaktiver Salze in den wasserbasierten Flüssigphasen vorgesehen. Insbesondere kommen hier Alkalichloride und dabei Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid in Betracht. Entsprechend Salz-gesättigte wäßrige Silikatspülungen sind in der Praxis bevorzugte Arbeitsmittel. Die pH-Werte dieser Flüssigphasen sind vergleichsweise im stark alkalischen Bereich und liegen oberhalb pH 10 und insbesondere bei wenigstens pH 11. Es ist diese hier geschilderte Klasse von hochalkalischen Silikatspülungen, in denen sich die erfindungsgemäßen Schmiermittel als Zusatz in geringen Mengen von beispielsweise 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf Gesamtspülung - als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Für den heute wieder interessant gewordenen technischen Einsatz dieser rein wasserbasierten Systeme kann durch die Mitverwendung geringster Mengen an organischen Komponenten, die im Sinne der Erfindung ausgewählt sind, eine substantielle Leistungssteigerung eingestellt werden, wie sie für die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Systemen prinzipiell bekannt ist. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmiermittel auch in wasserbasierten Spülungen eingesetzt werden die Glykole, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol und deren Polymere enthalten. Solche dem Fachmann als Glykolspülungen bekannten Systeme enthalten bis zu 30 Gew.-% der oben genannten Glykole. Es ist auch möglich die Schmiermittel in wasserbasierten Spülungen einzusetzen, die Silikaten und Glykole enthalten.

Bohrerspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasen-system bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wäßrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud", Journal of Petroleum Technology, 1984, 975

bis 981 sowie die darin zitierte Literatur. Besonders bevorzugte Emulgatorensysteme für den Einsatz in Invert-Bohrspülssystemen werden in der DE 196 43 840 beschrieben, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist.

Neben der Verwendung von Partialglyceriden hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zusätzlich noch oberflächenaktive Verbindungen aus der Klasse der anionischen Tenside mitzuverwenden. Hier kommt insbesondere den Sulfonaten und Sulfaten besondere Bedeutung zu. Geeignet sind beispielsweise C₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfate, Olefinsulfate, C₁₂₋₁₈ Alkansulfate, alpha-Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Alkoholsulfate und Ethersulfate sowie Alkylsulfobernsteinsäure. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Sulfonate von Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen, insbesondere mit 12 bis 14 C-Atomen verwendet. Bevorzugt wird auch sulfatiertes Ricinusöl als anionisches Tensid eingesetzt. Im Fall daß anionische Tenside mit verwendet werden, werden diese in Mengenverhältnissen Aniontenside : Partialglyceriden von 1 : 10 bis 1 : 20 eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Verwendung von ausgewählten Partialglyceriden in Bohrspülungen führt sowohl in wasser- als auch in ölbasierten Systemen zu einer verringerten Reibung. In wasserbasierten Bohrspülungen tritt kein schädliches Schäumen auf. Die Partialglyceride sind auch bei niedrigen Temperaturen einsetzbar und biologisch abbaubar. Außerdem sind die erfindungsgemäß verwendeten Partialglyceride in aquatischen Systemen nicht toxisch.

Beispiele

In den folgenden Beispielen wurde die Schmierwirkung von Wasser- und Ölbasierten Spülungen bei unterschiedlicher Druckbelastung mit Hilfe des Almen-Wieland-Tests gemessen.

Es wurden die folgenden Bohrspülsysteme (I) und (II) untersucht:

(I) Wasserbasierte Spülung		(II) Ölbasierte Spülung (O/W-Verhältnis 75/25)	
Wasser	4 l	Mineralöl	675 ml
XC-Polymer	20 g	Wasser	225 ml
Bentonit	56 g	CaCl ₂	95 g
CMC LVT	40 g	Emulgator	35 g
Baryt	1755 g	Fluid Loss Additiv	10 g
		Viskositätsbildner	25 g
		Lime	17 g
		Baryt	360 g

Zu den Spülungen wurden jeweils 1,5 Gew.-% Schmiermittel zugegeben. Als Schmiermittel wurden untersucht:

- Sojaölsulfonat
- Glycerinmonotalloat (Pour-Point: - 15 °C, Verseifungszahl: 155, Säurezahl: 1, Jodzahl: 120, OH-Zahl 255)
- eine Kombination aus Glycerinmonotalloat mit sulfatiertem Rizinusöl.

Die Graphen in der **Figur 1** geben den Friktionskoeffizient der wasserbasierten Spülung (I) bei unterschiedlicher Druckbelastung wieder. Als Vergleich wurde eine Spülung ohne Schmiermittel („blank mud“) untersucht. Man erkennt, daß die erfindungsgemäße Verwendung von Partialglyceriden b) zu sehr guten Schmiereigenschaften der Spülung führen, insbesondere im unteren Lastbereich. Gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Spülungen praktisch keine Schaumentwicklung.

In den Graphen der **Figur 2** werden die Messergebnisse für die ölbasierte Spülung (II) gegen die schmierstofffreie Spülung bzw. eine Kombination aus b) mit c) wiedergegeben. Auch hier erkennt man, daß die Verwendung von Partialglyceriden zu einer deutlichen Verringerung der Reibung führt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Partialglyceriden von überwiegend ungesättigten C₁₆₋₂₄-Fettsäuren, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen Tensiden, als Schmiermittel in Bohrspülmitteln für den Erdreichaufschluß, die Wasser und gegebenenfalls eine separate Ölphase enthalten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Partialglyceride mit einem Pour-Point - gemessen nach DIN ISO 3061 - von höchstens 10 °C ausgewählt sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Partialglyceride mit einem Pour-Point - gemessen nach DIN ISO 3061 - von höchstens 0 °C ausgewählt sind.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmiermittel Mono- oder Diglyceride von überwiegend ungesättigten C₁₆₋₂₄-Fettsäuren oder Mischungen dieser Partialglyceride ausgewählt sind.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmiermittel Mono- und/oder Diglyceride der Tallölfettsäure ausgewählt sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß solche Bohrspülungen verwendet werden, die das Schmiermittel in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Bohrspülung, enthalten.
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmiermittel in Bohrspülmitteln verwendet werden, die zu mehr als 90 Vol.-% Wasser enthalten.
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmiermittel in Bohrspülmitteln verwendet werden, die zu mehr als 10 Vol.-% ein wasserunlösliches Öl enthalten.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmiermittel in Bohrspülmitteln verwendet werden, die nichtwasserlösliche Öle ausgewählt aus den Gruppen

- a) Ester aus einwertigen gesättigt oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und einwertigen gesättigt oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,
- b) Ein- und mehrwertige, lineare oder verzweigte Alkohole mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen
- c) Mineralöl, Dieselöl, Paraffinöl
- d) Lineare Alpha-Olefine und deren Derivate sowie interne Olefine
- e) Kohlensäureester

enthalten.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Partialglyceride in Kombination mit Sulfonaten von C₁₂₋₂₄-Fettsäuren verwendet werden.

Figur 1

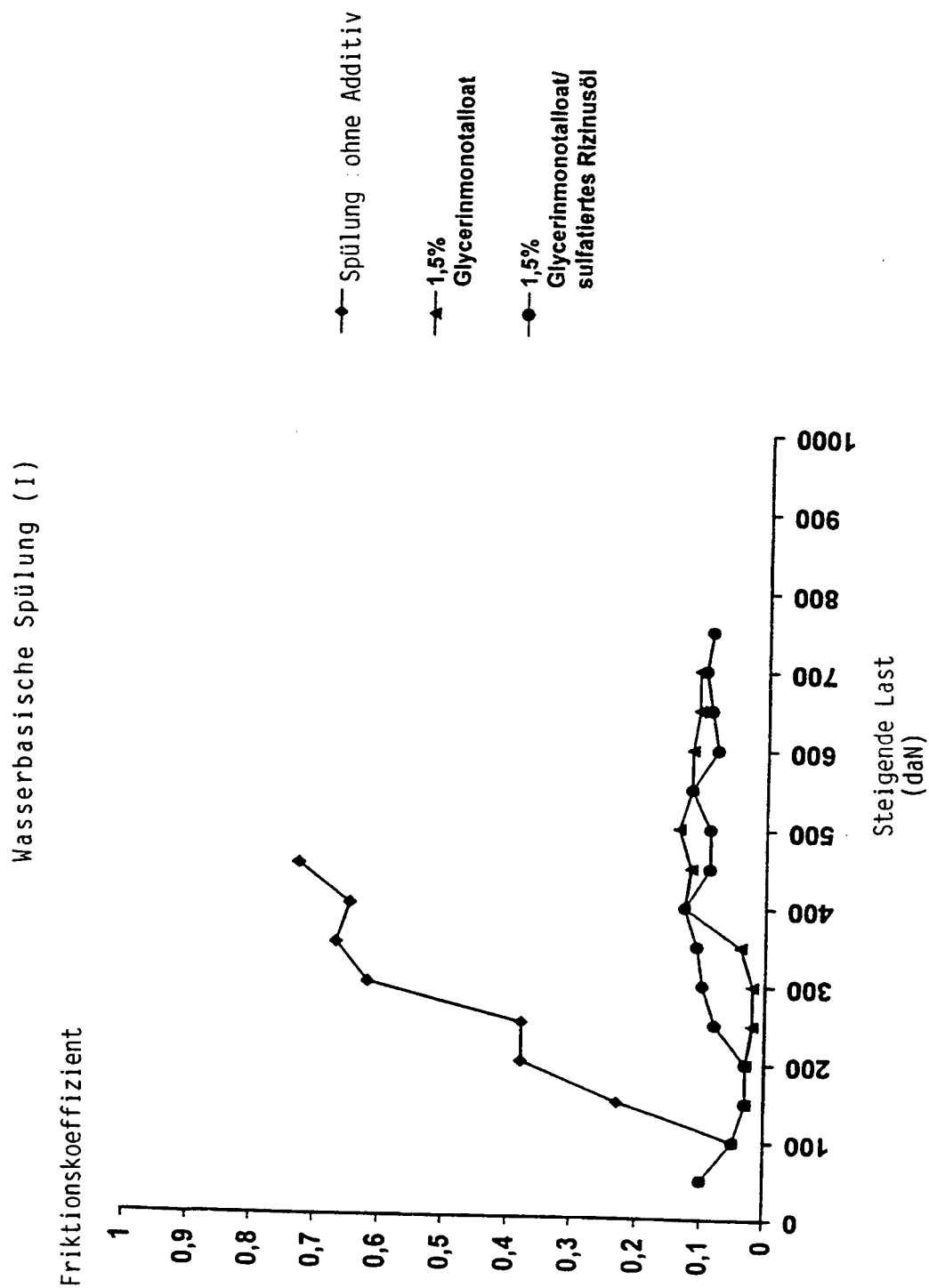
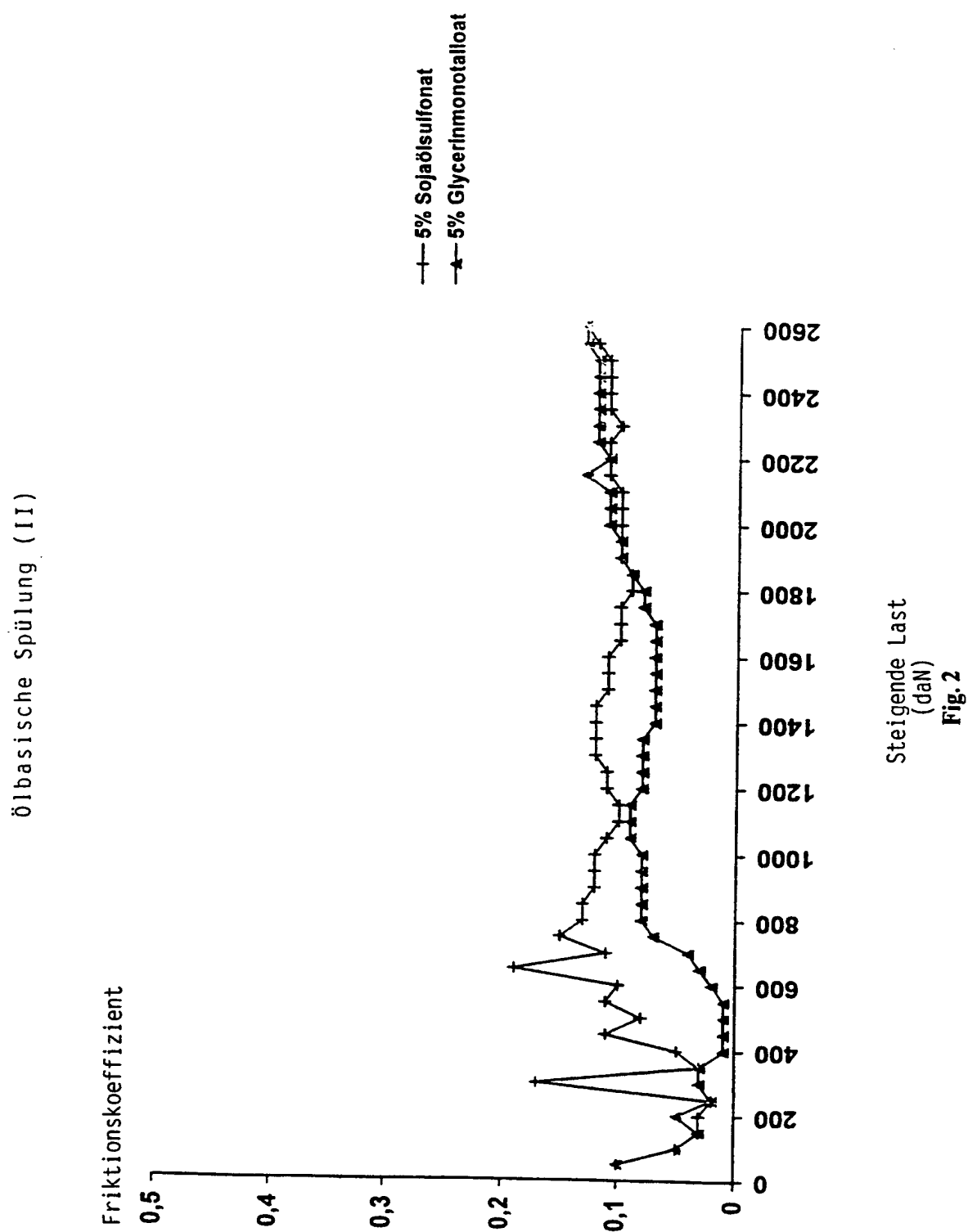


Fig. 1



Figur 2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K7/02 C09K7/06 C10M105/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 652 271 A (BAKER HUGHES INC) 10 May 1995 (1995-05-10) page 4, line 1 - page 5, line 23	1,6,7
A	page 5, line 47 - page 6, line 5 page 7, line 14 - line 24	10
Y	DE 196 47 598 A (HENKEL KGAA) 20 May 1998 (1998-05-20) cited in the application page 3, line 53 - line 58 page 4, line 12 - line 33	1,6,7
Y	EP 0 625 563 A (CALGENE CHEMICAL INC) 23 November 1994 (1994-11-23) page 3, line 11 - line 47	1,5
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2000

Date of mailing of the international search report

18/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08532

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 30818 A (BAKER HUGHES INC) 16 November 1995 (1995-11-16) page 4, line 2 - line 9 page 5, line 29 - line 31 page 6, line 17 - line 31	1,5
A	DE 34 19 415 A (SCHUR HANS) 28 November 1985 (1985-11-28) page 3, line 20 -page 4, line 12	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08532

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0652271	A	10-05-1995	AU	7582494 A	18-05-1995
			NO	943734 A	11-05-1995
DE 19647598	A	20-05-1998	AU	5480498 A	10-06-1998
			WO	9822551 A	28-05-1998
			EP	0948576 A	13-10-1999
			NO	992366 A	14-05-1999
EP 0625563	A	23-11-1994	US	5380469 A	10-01-1995
			CA	2118819 A	19-09-1994
			JP	7048587 A	21-02-1995
WO 9530818	A	16-11-1995	AU	2470495 A	29-11-1995
DE 3419415	A	28-11-1985	NONE		



INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08532

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K7/02 C09K7/06 C10M105/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 652 271 A (BAKER HUGHES INC) 10. Mai 1995 (1995-05-10) Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 23	1,6,7
A	Seite 5, Zeile 47 - Seite 6, Zeile 5 Seite 7, Zeile 14 - Zeile 24	10
Y	DE 196 47 598 A (HENKEL KGAA) 20. Mai 1998 (1998-05-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 53 - Zeile 58 Seite 4, Zeile 12 - Zeile 33	1,6,7
Y	EP 0 625 563 A (CALGENE CHEMICAL INC) 23. November 1994 (1994-11-23) Seite 3, Zeile 11 - Zeile 47	1,5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 30818 A (BAKER HUGHES INC) 16. November 1995 (1995-11-16) Seite 4, Zeile 2 - Zeile 9 Seite 5, Zeile 29 - Zeile 31 Seite 6, Zeile 17 - Zeile 31	1,5
A	DE 34 19 415 A (SCHUR HANS) 28. November 1985 (1985-11-28) Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 12	1

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0652271 A	10-05-1995	AU 7582494 A NO 943734 A	18-05-1995 11-05-1995
DE 19647598 A	20-05-1998	AU 5480498 A WO 9822551 A EP 0948576 A NO 992366 A	10-06-1998 28-05-1998 13-10-1999 14-05-1999
EP 0625563 A	23-11-1994	US 5380469 A CA 2118819 A JP 7048587 A	10-01-1995 19-09-1994 21-02-1995
WO 9530818 A	16-11-1995	AU 2470495 A	29-11-1995
DE 3419415 A	28-11-1985	KEINE	

